



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0113016
(43) 공개일자 2021년09월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/46 (2006.01) B01J 23/89 (2006.01)
C07C 2/84 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 29/46 (2013.01)
B01J 23/8906 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0173305
(22) 출원일자 2020년12월11일
심사청구일자 2020년12월11일
(30) 우선권주장
1020200028336 2020년03월06일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 동작구 상도로 346-2, 206동 601호
김도희
서울특별시 서초구 서초중앙로2길 21, 102동 505
호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 11 항

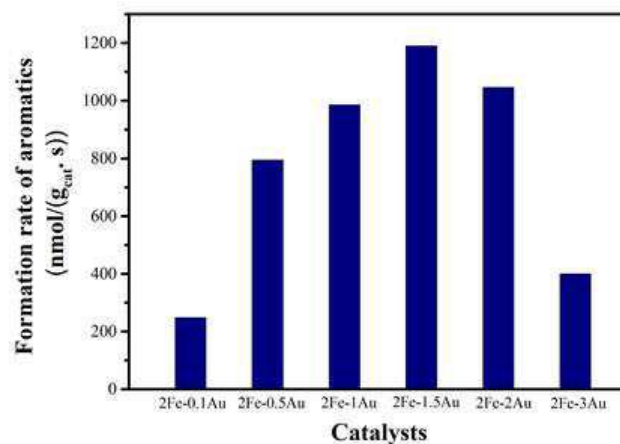
(54) 발명의 명칭 메탄의 탈수소방향족화 반응에 의한 방향족 화합물 제조용 이중금속 담지 촉매 및 이를 이용
한 방향족 화합물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 메탄의 탈수소방향족화 반응에 의한 방향족 화합물 제조용 이중금속 담지 촉매 및 이를 이용한 방향족 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 따른 이중금속 담지 촉매는 제올라이트 담지체에 철(Fe)이 담지된 촉매에 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt) 및 로듐(Rh) 등의 귀금속을 추가 도입함으로써 탈수소화 반응 및 탈수소방향족화 반응의 활성종인 탄화 철(Fe_3C)의 형성을 촉진함으로써 방향족 화합물의 생산 수율을 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

C07C 2/84 (2013.01)

B01J 2229/18 (2013.01)

C07C 2529/06 (2013.01)

(72) 발명자

심재익

서울특별시 마포구 서강대길 40, 104동 902호

이병진

서울특별시 관악구 광신길 86, 205동 405호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711038069

과제번호 2016M3D3A1A01913252

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 C1 가스 리파이너리 사업

연구과제명 메탄으로부터 BTX 직접 제조를 위한 고효율 장수명 신규 촉매기술 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 서울대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

제올라이트 담지체;

상기 제올라이트 담지체에 담지되고, 철(Fe)인 제1 금속; 및

상기 제올라이트 담지체에 담지되고, 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제2 금속;을 포함하고,

메탄의 탈수소방향족화 반응에 의한 방향족 화합물 제조에 이용되는 것을 특징으로 하는 이중금속 담지 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 금속은 상기 제올라이트 담지체 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 4 wt.%의 함량으로 담지되는 것을 특징으로 하는 이중금속 담지 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 금속은 상기 제올라이트 담지체 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 2 wt.%의 함량으로 담지되는 것을 특징으로 하는 이중금속 담지 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 철(Fe)은 메탄의 탈수소방향족화 반응이 진행되면서 탄화 철(Fe_3C)로 전환되는 것을 특징으로 하는 이중금속 담지 촉매.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제올라이트 담지체는 HZSM-5, ZSM-5, MCM-22, MCM-41으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이중금속 담지 촉매.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제올라이트 담지체의 Si/Al 비율은 15 내지 140인 것을 특징으로 하는 이중금속 담지 촉매.

청구항 7

제1항에 따른 이중금속 담지 촉매하에서, 메탄을 반응물로 탈수소방향족화 반응을 수행하는 단계;를 포함하는 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 반응은 이중금속 촉매가 충전된 컬럼을 포함하는 기체상 반응기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

반응물로 아르곤 가스를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 반응은 600 내지 800℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물의 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 및 코크로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 방향족 화합물의 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 메탄의 탈수소방향족화 반응에 의한 방향족 화합물 제조용 이중금속 담지 촉매 및 이를 이용한 방향족 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 벤젠, 톨루엔, 자일렌으로 대표되는 방향족 화합물은 산업적으로 매우 중요한 화합물로 화학제품의 중간 생성물, 용매, 고분자의 원료 등으로 활용되고 있다. 2012년 벤젠은 약 4,000만 톤, 톨루엔은 1,400만 톤 생산되었고, 이들에 대한 수요는 전 세계 GDP 증가율에 따라 35%에서 40%의 증가율을 나타낼 것으로 예측되고 있다.

[0003] 이처럼 고부가 가치를 가지는 방향족 화합물은 현재 대부분 원유에 의존한 나프타(Naptha)의 촉매 개질 공정에 의해 생산되고 있고 있다. 하지만, 이러한 원유 의존적인 생산 공정은 급격한 유가의 변동 및 한정된 원유의 매장량에 의해 상당한 영향을 받을 수 있다는 점에서 한계가 존재한다. 따라서, 이러한 원유 의존적 생산 방식에 벗어난 새로운 원료 기반의 방향족 화합물 생산 기술이 필요하다.

[0004] 한편, 최근에는 수평시추법, 수압파쇄법과 같은 셰일가스 채굴기술의 발전으로 인해 셰일가스 채굴단가가 낮아지고 있어 세계 에너지 시장에 중대한 변화를 일으키고 있다. 이러한 셰일가스를 비롯한 천연가스는 약 85%의 메탄과 10%의 에탄, 그리고 프로판 등의 경질 탄화수소로 구성되어 있다. 셰일가스를 비롯한 천연가스의 막대한 매장량을 고려할 때, 이들로부터 고부가 가치의 화합물을 합성하는 것은 산업적으로도 매우 중요하다고 할 것인바, 최근에는 상기 천연가스에 포함된 성분들로부터 올레핀, 방향족 화합물과 같은 고부가 가치의 화합물을 합성하는 기술에 대한 연구가 집중적으로 연구되고 있다.

[0005] 그 중 메탄의 탈수소방향족화 반응을 이용하여 방향족 화합물을 합성하는 방법은 기존 원유 기반의 방향족 화합물 합성법에 비해 원료 자체의 단가가 낮다는 경제적 이점으로 인해 많은 연구가 이루어져 왔다. 메탄의 탈수소방향족화 반응은 메탄을 비산화적 조건에서 전환 시키기 때문에 700 ℃ 이상의 고온 반응 조건과 적절한 촉매가 필요하며, 상기 촉매는 반응물인 메탄을 활성화(activation)시킬 수 있는 금속 활성 자리(metal active site), 활성화된 메탄의 활성종을 올리고머화(oligomerization), 방향족화 반응(aromatization)을 일으킬 수 있는 브뢴스테드 산점 (bronsted acid site), 및 합성된 방향족 화합물을 선택적으로 분리하기 위해 적절한 크기(~0.5 nm)의 분자체 (molecular sieve) 등의 구성요소가 필요하다. 메탄의 탈수소방향족화 반응은 크게 메탄의 탈수소화 반응을 통한 반응물의 활성화(activation)와 활성화된 성분의 올리고머화(oligomerization) 및 방향족화 반응(aromatization)으로 구성되어 있다.

[0006] 이러한 반응에 사용되는 촉매로서, 현재까지 몰리브덴(molybdenum, Mo)이 활성금속으로 담지된 HZSM-5 담지체 기반의 촉매가 메탄의 탈수소방향족화 반응에 많이 이용되어 왔으나, 만족할만한 수준의 방향족 화합물 수율을 보여주지 못한다는 점에서 한계가 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 철(Fe)이 활성금속으로 담지된 촉매에 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt) 및 로듐(Rh) 등과 같은 귀금속을 추가 도입함으로써 탈수소화 반응을 촉진하며 탈수소방향족화 반응의 활성종인 탄화철의 형성을 촉진하고, 이를 통해 방향족 화합물의 생산 수율을 향상시킬 수 있는 이중금속 담지 촉매 및 이를 이용하여 방향족 화합물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0009] 제올라이트 담지체; 상기 제올라이트 담지체에 담지되고, 철(Fe)인 제1 금속; 및 상기 제올라이트 담지체에 담지되고, 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제2 금속;을 포함하고, 메탄의 탈수소방향족화 반응에 의한 방향족 화합물 제조에 이용되는 것을 특징으로 하는 이중금속 담지 촉매를 제공한다.
- [0010] 본 발명에 따르면, 상기 제1 금속은 상기 제올라이트 담지체 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 4 wt.%의 함량으로 담지될 수 있다.
- [0011] 본 발명에 따르면, 상기 제2 금속은 상기 제올라이트 담지체 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 2 wt.%의 함량으로 담지될 수 있다.
- [0012] 본 발명에 따르면, 상기 철(Fe)은 메탄의 탈수소방향족화 반응이 진행되면서 탄화 철(Fe_3C)로 전환될 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따르면, 상기 제올라이트 담지체는 HZSM-5, ZSM-5, MCM-22, MCM-41으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0014] 본 발명에 따르면, 상기 제올라이트 담지체의 Si/Al 비율은 15 내지 140일 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0016] 상기 이중금속 담지 촉매하에서, 메탄을 반응물로 탈수소방향족화 반응을 수행하는 단계;를 포함하는 방향족 화합물의 제조방법을 제공한다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 상기 반응은 이중금속 촉매가 충전된 컬럼을 포함하는 기체상 반응기에서 수행될 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 반응물로 아르곤 가스를 더 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명에 따르면, 상기 반응은 600 내지 800℃에서 수행될 수 있다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 상기 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 및 코크로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 이중금속 담지 촉매는 제올라이트 담지체에 철(Fe)이 담지된 촉매에 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt) 및 로듐(Rh) 등의 귀금속을 추가 도입함으로써 탈수소화 반응 및 탈수소방향족화 반응의 활성종인 탄화 철(Fe_3C)의 형성을 촉진함으로써 방향족 화합물의 생산 수율을 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 담지된 철의 함량에 따른, 메탄의 탈수소방향족화 반응을 통한 방향족 화합물의 형성 속도를 계산한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 2Fe/HZSM-5(a), 2Fe-0.5Au/HZSM-5(b), 2Fe-0.5Ag/HZSM-5(c), 2Fe-0.5Pt/HZSM-5(d) 및 2Fe-0.5Rh/HZSM-5(e) 촉매의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 2Fe/HZSM-5, 2Fe-0.5Au/HZSM-5, 2Fe-0.5Ag/HZSM-5, 2Fe-0.5Pt/HZSM-5 및 2Fe-0.5Rh/HZSM-5 촉매를 이용하여 메탄의 탈수소방향족화 반응 수행시 초기 방향족 화합물의 형성 속도 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 2Fe/HZSM-5, 2Fe-0.5Au/HZSM-5, 2Fe-0.5Ag/HZSM-5, 2Fe-0.5Pt/HZSM-5 및 2Fe-0.5Rh/HZSM-5 촉매를 이용하여 메탄의 탈수소방향족화 반응 수행시 시간에 따른 방향족 화합물의 형성 속도 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 2Fe/HZSM-5, 2Fe-0.5Au/HZSM-5, 2Fe-0.5Ag/HZSM-5, 2Fe-0.5Pt/HZSM-5 및 2Fe-0.5Rh/HZSM-5 촉매를 이용하여 메탄의 탈수소방향족화 반응 수행시 시간에 따른 방향족 화합물의 형성 속도의 축적 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 2Fe/HZSM-5 및 2Fe-0.5Au/HZSM-5 촉매를 이용하여 메탄의 탈수소방향족화 반응 수행시 방향족 화합물에 대한 선택도 및 코크에 대한 선택도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 2Fe/HZSM-5 및 2Fe-0.5Au/HZSM-5 촉매의 메탄의 활성화 온도를 측정하기 위한 CH₄-TPSR의 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 8은 2Fe/HZSM-5 및 2Fe-0.5Au/HZSM-5 촉매와 상기 촉매를 이용하여 메탄의 탈수소방향족화 반응을 수행한 후의 촉매에 대하여 C 1s(도 8a), Fe 2p(도 8b) 및 Au 4f(도 8c) 오비탈에 대한 XPS 분석 그래프를 나타낸 것이다.

도 9는 담지된 금의 함량에 따른, 메탄의 탈수소방향족화 반응을 통한 방향족 화합물의 형성 속도를 계산한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0025] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0026] 본 발명은 메탄의 탈수소방향족화 반응에 의한 방향족 화합물 제조용 이중금속 담지 촉매에 관한 것으로서, 본 발명에서는 제올라이트 담지체에 철(Fe)이 활성금속으로 담지된 촉매에 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt) 및 로듐(Rh) 등의 금속을 추가 도입함으로써 탈수소화 반응 촉진을 통해 탄화 철의 형성을 촉진하고, 이를 통해 방향족 화합물의 생산 수율을 향상시킬 수 있는 이중금속 담지 촉매를 제공하고자 한다.

[0027] 이를 위해, 본 발명은 제올라이트 담지체; 상기 제올라이트 담지체에 담지되고, 철(Fe)인 제1 금속; 및 상기 제올라이트 담지체에 담지되고, 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt) 및 로듐(Rh)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 제2 금속;을 포함하고, 메탄의 탈수소방향족화 반응에 의한 방향족 화합물 제조에 이용되는 것을 특징으로 하는 이중금속 담지 촉매를 제공한다.

[0028] 이때, 상기 제1 금속 및 제2 금속의 담지는 당업계에 알려진 통상의 방법에 의한 것이라면 모두 가능하며, 초기 젖음법에 의해 담지되는 것이 더욱 바람직할 수 있다.

[0029] 또한, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 제1 금속인 철은 상기 제올라이트 담지체 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 4 wt.%의 함량으로 담지되는 것이 바람직하며, 상기 함량 범위로 제1 금속이 담지될 경우 탈수소화 반응 향상을 통한 방향족 화합물의 형성 속도가 현저히 상승할 수 있다.

[0030] 또한, 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 상기 제2 금속은 상기 제올라이트 담지체 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 2 wt.%의 함량으로 담지되는 것이 바람직하다. 상기 제2 금속의 함량이 상기 하한치 미만이거나, 상기 상한치를 초과하면, 메탄의 탈수소방향족화 반응시 탈수소화 반응 향상 효과가 미미하여 생성물(방향족 화합물)의 수율일 현저하게 낮아진다는 문제가 있다.

[0031] 본 발명에서 사용되는 제올라이트는 촉매 담지체로서 통상적으로 사용되는 것으로, 예를 들어 HZSM-5, ZSM-5, MCM-22, MCM-41으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0032] 또한, 상기 제올라이트 담지체의 Si/Al 비율은 15 내지 140인 것이 바람직하다.

[0033] 또한, 본 발명은 전술한 상기 이중금속 담지 촉매하에서, 메탄을 반응물로 탈수소방향족화 반응을 수행하는 단계;를 포함하는 방향족 화합물의 제조방법을 제공한다.

- [0034] 상기 탈수소방향족화 반응은 상기 이중금속 담지 촉매가 충전된 컬럼을 포함하는 기체상 반응기, 예를 들어 고정층 기상 반응기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 탈수소방향족화 반응시 반응물에서는 메탄 외에 아르곤 가스가 더 포함될 수 있다.
- [0036] 상기 탈수소방향족화 반응은 600 내지 800℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0037] 상기 탈수소방향족화 반응에 따른 생성물인 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 나프탈렌 및 코크로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0038] 또한, 하기 실시예와 같이 본 발명에 따른 이중금속 담지 촉매 하에서 메탄을 반응물로 사용하여 수행되는 탈수소방향족화 반응은 메탄과 아르곤의 부피비가 2:1이고, 4,500 ml/h · g_{cat}의 GHSV, 750℃의 반응온도, 1 시간의 반응 조건하에서 수행되는 것이 가장 바람직하다.

[0040] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0042] 제조예 1. 다양한 함량의 철이 담지된 제올라이트 촉매의 제조

- [0043] 먼저, 암모늄 양이온을 가진 NH₄-ZSM-5 (CBV 3024E, Zeolyst)를 5℃/min으로 승온하여 500℃에서 5시간 소성시킴으로써 촉매의 담지체로 사용되는, 프로톤 양이온을 가진 HZSM-5 제올라이트 담지체를 제조하였다.
- [0044] 다음으로, 각각 0.036, 0.072, 0.145, 0.29, 0.435, 0.725 g의 아이언 나이트레이트 하이드레이트 (Fe(NO₃) · 9H₂O, Sigma-Aldrich)를 증류수에 용해시킨 후, HZSM-5 담지체 1.0 g에 초기젖음법으로 담지하고 110℃에서 12 시간 동안 건조시켰다. 건조 후, 일반 공기 조건하에서 5℃/min으로 승온하고 500℃에서 5시간 동안 소성시켜서 담지체 중량 대비 각각 0.5, 1, 2, 4, 6 및 10 wt.%의 철이 담지된 제올라이트 촉매(각각 0.5Fe/HZSM-5, 1Fe/HZSM-5, 2Fe/HZSM-5, 4Fe/HZSM-5, 6Fe/HZSM-5 및 10Fe/HZSM-5로 표시)를 제조하였다.

[0046] 제조예 2. 철이 담지된 제올라이트 촉매에 금, 은, 백금 또는 로듐이 담지된 촉매의 제조

- [0047] 제조예 2-1. 철이 담지된 제올라이트 촉매에 은, 백금 또는 로듐이 담지된 촉매의 제조
- [0048] 상기 제조예 1에 따라 제조된, 2 wt.%의 철이 담지된 제올라이트 촉매를 110℃에서 12 시간 동안 건조하였다. 다음으로, 각각 0.0079g의 실버 나이트레이트 (Ag(NO₃), Sigma-Aldrich), 0.0086g의 플래티넘 클로라이드 (PtCl₄, Sigma-Aldrich) 및 0.0080g의 로듐 나이트레이트 Rh(NO₃)₃ · xH₂O (Sigma-Aldrich, ~36%)를 증류수에 용해시킨 후, 상기 철이 담지된 HZSM-5 담체 1.0g에 초기젖음법을 이용하여 담지시켰다. 이후, 110℃에서 12 시간 동안 건조 후, 일반 공기 조건하에서 5℃/min으로 승온하고 500℃에서 5시간 동안 소성시켜서 담지체 중량 대비 2 wt.%의 철 및, 0.5 wt.%의 은, 백금, 또는 로듐이 담지된 제올라이트 촉매(각각 2Fe-0.5Ag/HZSM-5, 2Fe-0.5Pt/HZSM-5, 2Fe-0.5Rh/HZSM-5로 표시)를 제조하였다.

[0049] 제조예 2-2. 철이 담지된 제올라이트 촉매에 다양한 함량의 금이 담지된 촉매의 제조

- [0050] 상기 제조예 1에 따라 제조된, 2 wt.%의 철이 담지된 제올라이트 촉매에 110℃에서 12 시간 동안 건조하였다. 다음으로, 각각 0.002g, 0.001g, 0.02g, 0.03g, 0.04g, 0.06g의 골드 클로라이드 트라이하이드레이트 (Au(III)Cl trihydrate), Sigma-Aldrich)를 증류수에 용해시킨 후, 상기 철이 담지된 HZSM-5 담체 1.0g에 초기젖음법을 이용하여 담지시켰다. 이후, 110℃에서 12 시간 동안 건조 후, 일반 공기 조건하에서 5℃/min으로 승온하고 500℃에서 5시간 동안 소성시켜서 담지체 중량 대비 2 wt.%의 철 및, 각각 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 및 3 wt.%의 금이 담지된 제올라이트 촉매(2Fe-0.1Au/HZSM-5, 2Fe-0.5Au/HZSM-5, 2Fe-1Au/HZSM-5, 2Fe-1.5Au/HZSM-5, 2Fe-2Au/HZSM-5, 2Fe-3Au/HZSM-5)를 제조하였다.

[0052] 실험예 1. 담지된 철의 함량에 따른, 메탄의 탈수소방향족화 반응을 통한 방향족 화합물의 생산

[0053] 상기 제조예 1에 따른 촉매들을 이용하여 각각 메탄의 탈수소방향족화 반응을 수행하여 방향족 화합물을 생산하였다. 구체적으로 상기 제조예 1에 따라 제조된 촉매 0.2 g을 6.35 mm 외경을 가진 고정층 기상 반응기에 각각 충전한 후, 초고순도 아르곤 가스 (99.999%)의 분위기하에서 반응온도인 750℃로 승온시켰다. 반응온도에 도달하면 아르곤 가스를 메탄:아르곤의 부피비가 2:1인 반응가스로 변경한 후 반응 가스를 15 ml/min로 흐르게 하여 반응을 1시간 동안 진행하였다. 고정층 반응기의 촉매층을 통과한 반응물 및 생성물을 230℃로 유지된 상태로 가스 크로마토그래피에 직결(on-line)로 연결되어 주입되었다. 가스 크로마토그래피를 통해 분석된 가스의 조성을 이용하여 생성물인 방향족 화합물의 형성 속도(formation rate of aromatics)를 계산하였으며, 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다.

[0054] 측정 결과, 담지된 철의 함량이 0.5 내지 4 wt.%인 경우, 담지된 철의 함량이 6, 10 wt.%인 경우에 비해 탈수소 방향족화 반응을 통한 방향족 화합물의 형성 속도가 현저하게 높은 것으로 나타났고, 특히 담지된 철의 함량이 2 wt.%인 경우, 방향족 화합물의 형성 속도가 가장 우수함을 확인하였다.

[0056] 실험예 2. XRD 패턴 분석

[0057] 도 2는 2Fe/HZSM-5, 2Fe-0.5Au/HZSM-5, 2Fe-0.5Ag/HZSM-5, 2Fe-0.5Pt/HZSM-5 및 2Fe-0.5Rh/HZSM-5 촉매의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다.

[0058] 이를 통해, 상기 촉매들 모두 결정성을 가지는 ZSM-5의 패턴이 두드러지게 나타남을 확인하였으며, 또한, 활성 금속으로 담지된 철의 경우 지지체 상에 고르게 잘 분산되어 있기 때문에 이에 대한 뚜렷한 peak가 관측되지 않으며, 금, 은, 백금 및 로듐이 첨가된 촉매의 경우 소량의 담지량으로 인해 뚜렷한 peak가 관측되지 않음을 확인하였다.

[0060] 실험예 3. 철이 담지된 제올라이트 촉매에 금(Au), 은(Ag), 백금(Pt) 또는 로듐(Rh)이 담지된 촉매를 이용한 메탄의 탈수소방향족화 반응을 통한 방향족 화합물의 생산

[0061] 2 wt.%의 철이 담지된 제올라이트 촉매에 귀금속이 담지되지 않거나, 금, 은, 백금 또는 로듐이 0.5 wt.%로 담지된 촉매(2Fe-/HZSM-5, 2Fe-0.5Au/HZSM-5, 2Fe-0.5Ag/HZSM-5, 2Fe-0.5Pt/HZSM-5, 2Fe-0.5Rh/HZSM-5)를 이용하여 각각 메탄의 탈수소방향족화 반응을 수행하여 방향족 화합물을 생산하였다. 구체적으로 상기 각각의 촉매 0.2 g을 6.35 mm 외경을 가진 고정층 기상 반응기에 각각 충전한 후, 초고순도 아르곤 가스 (99.999%)의 분위기하에서 반응온도인 750℃로 승온시켰다. 반응온도에 도달하면 아르곤 가스를 메탄:아르곤의 부피비가 2:1인 반응가스로 변경한 후 반응 가스를 15 ml/min로 흐르게 하여 반응을 1시간 동안 진행하였다. 고정층 반응기의 촉매층을 통과한 반응물 및 생성물을 230℃로 유지된 상태로 가스 크로마토그래피에 직결(on-line)로 연결되어 주입되었다. 가스 크로마토그래피를 통해 분석된 가스의 조성을 이용하여 생성물인 방향족 화합물의 형성 속도(formation rate of aromatics) 및 선택도를 계산하였으며, 그 결과를 하기 도 3 내지 도 6에 나타내었다.

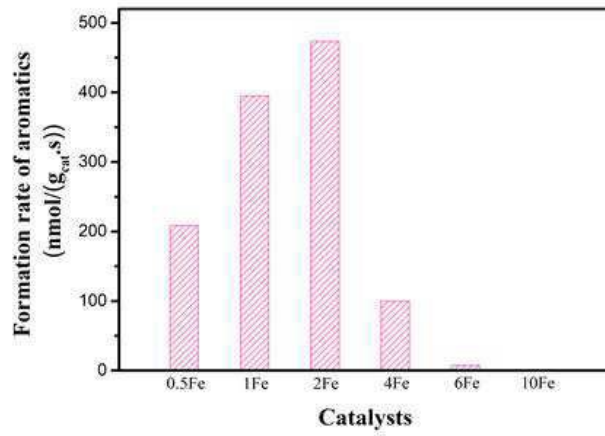
[0062] 측정 결과, 귀금속이 담지되지 않은 촉매(2Fe-/HZSM-5)의 경우 반응 초기 탄화과정으로 인하여 방향족 화합물이 형성되지 않은 반면, 금, 은, 백금 또는 로듐이 0.5 wt.%로 담지된 촉매(2Fe-0.5Au/HZSM-5, 2Fe-0.5Ag/HZSM-5, 2Fe-0.5Pt/HZSM-5, 2Fe-0.5Rh/HZSM-5)의 경우 각각 약 1080.3 nmol/g_{cat}·s, 약 875.3 nmol/g_{cat}·s, 약 802.8 nmol/g_{cat}·s, 약 825.6 nmol/g_{cat}·s의 방향족화합물 형성 속도를 나타내었는바, 금, 은, 백금 또는 로듐이 추가로 담지될 경우 방향족 화합물 형성 속도가 현저하게 향상됨을 확인하였으며, 특히 금이 추가로 담지될 경우 방향족 화합물의 형성 속도가 가장 우수함을 확인하였다. 또한 귀금속이 담지되지 않은 촉매(2Fe-/HZSM-5)와 금이 추가로 담지된 촉매(2Fe-0.5Au/HZSM-5)의 방향족 화합물에 대한 선택도를 비교한 결과, 금이 추가로 담지될 경우 방향족 화합물에 대한 선택도가 6.65%에서 23.5%로 증가함을 확인하였으며, 코크에 대한 선택도도 89.47%에서 67.56%로 감소하는 것을 확인하였다. 결론적으로, 본 발명에 따라 철이 담지된 제올라이트 촉매에 금, 은, 백금 또는 로듐이 추가로 담지될 경우 방향족 화합물의 형성 속도 및 선택도가 현저하게 증가하며, 코크에 대한 선택도가 감소한다는 것을 확인하였다.

[0064] 실험예 4. CH₄-TPSR (Temperature-Programmed Surface Reaction)

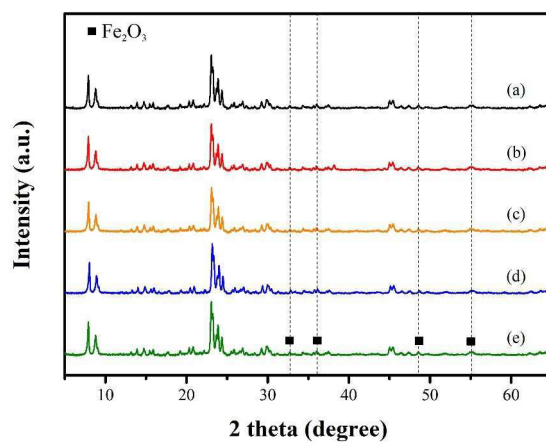
- [0065] 도 7은 2Fe/HZSM-5 및 2Fe-0.5Au/HZSM-5 촉매의 메탄의 활성화 온도를 측정하기 위한 CH₄-TPSR의 프로파일을 나타낸 그래프이다.
- [0066] 이를 통해, 철만 담지된 2Fe/HZSM-5 촉매는 약 752℃ 부근에서 메탄의 활성화가 시작되는 반면, 철과 금이 함께 담지된 2Fe-0.5Au/HZSM-5 촉매의 경우 메탄의 활성화 온도가 약 742℃ 부근으로서 메탄의 활성화 온도가 감소함을 확인하였으며, 이를 통해 금의 첨가로 인해 메탄의 탈수소화 반응이 촉진된다는 것을 확인하였다.
- [0068] **실험예 5. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)**
- [0069] 도 8은 2Fe/HZSM-5 및 2Fe-0.5Au/HZSM-5 촉매와 상기 촉매를 이용하여 메탄의 탈수소방향족화 반응을 수행한 후의 촉매에 대하여 C 1s(도 8a), Fe 2p(도 8b) 및 Au 4f(도 8c) 오비탈에 대한 XPS 분석 그래프를 나타낸 것이다.
- [0070] 이를 통해, 2Fe-0.5Au/HZSM-5 촉매는 기존의 2Fe/HZSM-5 촉매와 비교하여 반응 후 탄화 철(Fe₃C)로의 환원되는 정도가 더 높은 것을 확인하였으며, 2Fe/HZSM-5 촉매에 금(Au)을 추가로 담지할 경우, Fe와 Au의 interaction으로 인해 Fe의 전자가 부족해지게 되며 이러한 상태의 Fe는 반응에서 탄화 철(Fe₃C)로의 환원을 촉진하는 역할을 하여 촉매의 탈수소화 능력이 향상된다는 점을 확인하였다.
- [0071] 즉, 본 발명에 따라 2Fe/HZSM-5 촉매에 금(Au)을 도입함으로써 메탄의 탈수소방향족화 반응 시 철(Fe)과 금(Au)의 interaction으로 인해 전자가 부족한 Fe 상태가 되며 이러한 상태의 Fe는 탄화 철(Fe₃C)로의 환원을 촉진함으로써 방향족 화합물의 생산 수율을 크게 향상시킬 수 있음을 확인하였다.
- [0073] **실험예 6. 담지된 금의 함량에 따른, 메탄의 탈수소방향족화 반응을 통한 방향족 화합물의 생산**
- [0074] 상기 제조예 2-2에 따른 촉매들을 이용하여 각각 메탄의 탈수소방향족화 반응을 수행하여 방향족 화합물을 생산하였다. 구체적으로 상기 각각의 촉매 0.2 g을 6.35 mm 외경을 가진 고정층 기상 반응기에 각각 충전한 후, 초공순도 아르곤 가스 (99.999%)의 분위기 하에서 반응온도인 750℃로 승온시켰다. 반응온도에 도달하면 아르곤 가스를 메탄:아르곤의 부피비가 2:1인 반응가스로 변경한 후 반응 가스를 15 ml/min로 흐르게 하여 반응을 1시간 동안 진행하였다. 고정층 반응기의 촉매층을 통과한 반응물 및 생성물을 230℃로 유지된 상태로 가스 크로마토그래피에 직결(on-line)로 연결되어 주입되었다. 가스 크로마토그래피를 통해 분석된 가스의 조성을 이용하여 생성물인 방향족 화합물의 형성 속도(formation rate of aromatics)를 계산하였으며, 그 결과를 하기 도 9에 나타내었다.
- [0075] 측정 결과, 담지된 금의 함량이 0.5 내지 2 wt.%인 경우, 담지된 금의 함량이 0.1, 3 wt.%인 경우에 비해 탈수소방향족화 반응을 통한 방향족 화합물의 형성 속도가 현저하게 높은 것으로 나타났고, 특히 담지된 금의 함량이 1.5 wt.%인 경우, 방향족 화합물의 형성 속도가 가장 우수함을 확인하였다.
- [0077] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

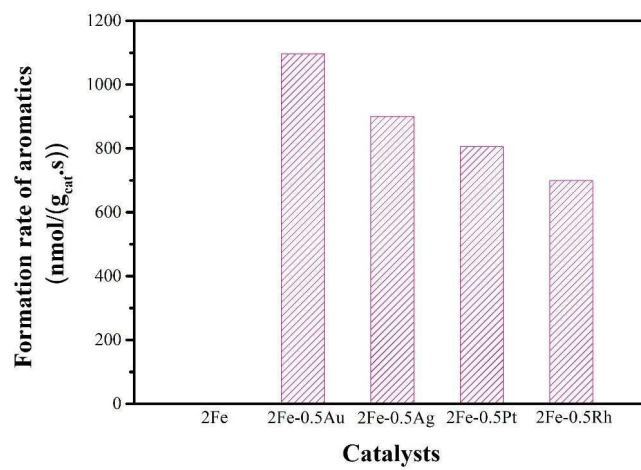
도면1



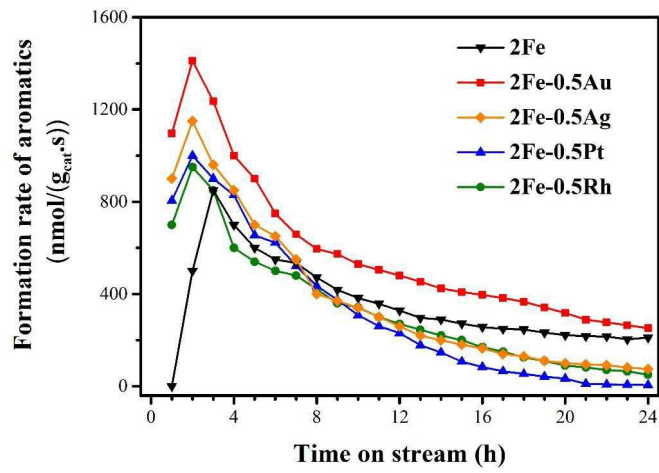
도면2



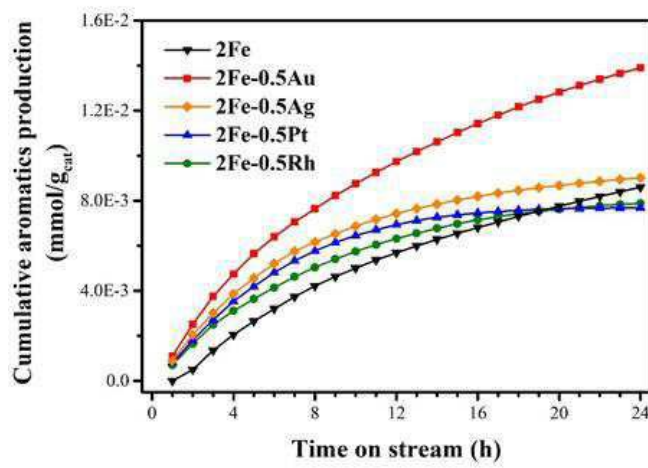
도면3



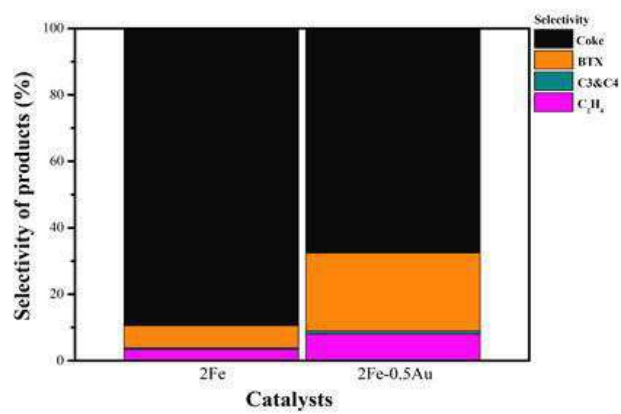
도면4



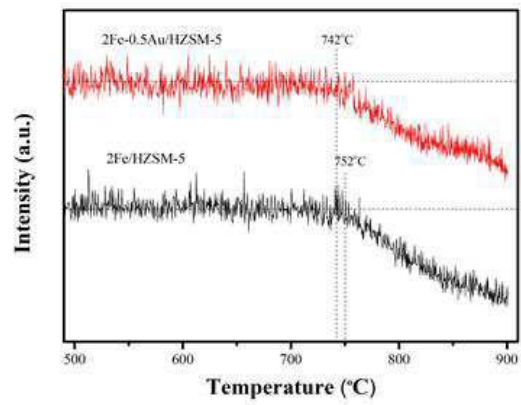
도면5



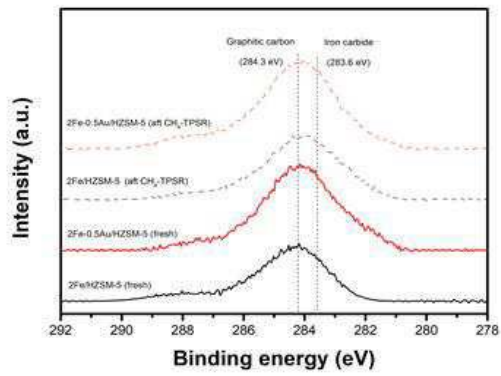
도면6



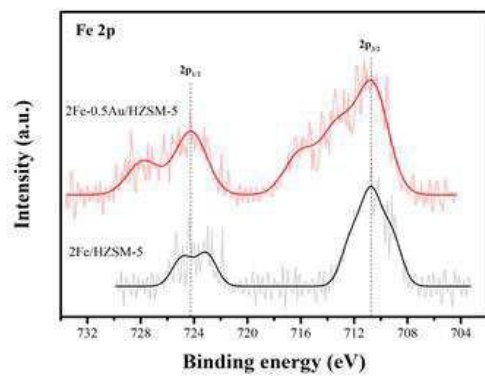
도면7



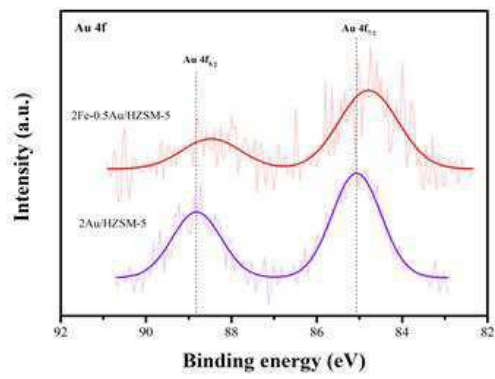
도면8a



도면8b



도면8c



도면9

